

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-294780

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| C 3 0 B 15/02 | | | | |
| 29/06 | 5 0 2 A | 7821-4G | | |
| H 0 1 L 21/208 | P | 9277-4M | | |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-128062

(22)出願日 平成4年(1992)4月21日

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72)発明者 久一 俊雄

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社磯部工場内

(72)発明者 榎井 積

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社磯部工場内

(72)発明者 飯野 栄一

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体研究所内

(74)代理人 弁理士 落合 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコン単結晶の製造方法

(57)【要約】

【目的】 極めて簡単な手段でエッチビットの発生を効果的に抑制することのできるS i 単結晶製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 C Z 法によるシリコン単結晶の製造工程において、窒素濃度を管理したF Z シリコン結晶を原料シリコンに添加して単結晶引き上げを行うか、多結晶シリコンの熔融工程を窒素雰囲気中で行うことにより原料シリコンに窒素を添加するか、表面に窒化珪素膜を形成したウエーハを原料シリコンに混入することにより原料シリコンに窒素を添加する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】CZ法によるシリコン単結晶の製造工程において、窒素濃度を管理したFZシリコン結晶を原料シリコンに添加して単結晶引き上げを行うことを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項2】CZ法によるシリコン単結晶の製造工程において、多結晶シリコンの溶融工程を窒素雰囲気中で行うことにより原料シリコンに窒素を添加することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【請求項3】CZ法によるシリコン単結晶の製造工程において、表面に窒化珪素膜を形成したウエーハを原料シリコンに混入することにより原料シリコンに窒素を添加することを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はチョクラルスキー（CZ）法によりシリコン単結晶を製造する方法に関し、特に、単結晶に発生するエッチピットの発生を抑制することのできるシリコン単結晶製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】シリコンウエーハに発生するエッチピットはデバイスの電気的特性とりわけ酸化膜耐圧を低下させることが知られている。かかるエッチピットの発生を防止する方法は、すでに幾つか提案されている。

【0003】それらの方法の一つとして、エッチピットの原因となる単結晶成長プロセス中の結晶欠陥の導入を抑制すべく、単結晶の引上げ速度を従来よりも低速（約0.4mm/min）で行う方法がある。

【0004】他の方法としては、シリコンウエーハ内部に格子間酸素等を析出させてゲッターリング源として、欠陥を取り込む技術がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、単結晶の引上げ速度を従来よりも低速で行う前者の方法は、生産性の著しい低下を招き実用的でなく、また、シリコンウエーハ内部にゲッターリング源として欠陥を取り込む後者の方法は、1000℃以上の熱処理工程を必要とし、生産工程が複雑化して好ましくない。

【0006】本発明は上記問題点を解決するものであり、極めて簡単な手段でエッチピットの発生を効果的に抑制することのできるシリコン単結晶製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために請求項1に係る本発明のシリコン単結晶製造方法では、CZ法によるシリコン単結晶の製造工程において、窒素濃度を管理したFZシリコン結晶を原料シリコンに添加して単結晶引き上げを行うことを特徴としている。

【0008】また、請求項2に係る本発明のシリコン単結晶製造方法では、CZ法によるシリコン単結晶の製造

2

工程において、多結晶シリコンの溶融工程を窒素雰囲気中で行うことにより原料シリコンに窒素を添加するようにしている。

【0009】さらに、請求項3に係る本発明のシリコン単結晶製造方法では、CZ法によるシリコン単結晶の製造工程において、表面に窒化珪素膜を形成したウエーハを原料シリコンに混入することにより原料シリコンに窒素を添加するようにしている。

【0010】

【作用】上記手段からなる本発明のうち請求項1に係るものにおいては、原料シリコン中に添加した窒素が点欠陥の一種である空孔と相互に作用又は結合してクラスターの生成を抑制する。従って、空孔が関与したクラスターからなると考えられているエッチピットの発生が抑制される。

【0011】そして、本発明のうち請求項2に係るものにおいては、多結晶シリコンの溶融工程を窒素雰囲気中で行うことにより溶融シリコン中に窒素を混入する。この溶融シリコン中から単結晶を引上げることにより単結晶中に窒素原子が容易に導入される。

【0012】また、本発明のうち請求項3に係るものにおいては、原料シリコンに窒化珪素膜を形成したウエーハを混入して溶融シリコン中に窒素を混入する。この溶融シリコン中から単結晶を引上げることにより単結晶中に窒素原子が容易に導入される。

【0013】通常アルゴンガス中のFZ結晶の工程において、その初期に窒素（N₂）ガスを適当量、アルゴンガス雰囲気中に混入させることによって、FZ結晶全長に亘って均一に窒素をドーピングしたものが容易に得られる。窒素濃度としては $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ 個/cm³のものが調整される。前記窒素ガスの混入量は、その流量および時間で決めるが、得られるFZ単結晶棒中の窒素濃度は目標値の±10%に管理することができ、かかる管理されたFZ結晶の適当量をCZ法原料シリコンに添加することによって、定量的に引上げ単結晶用シリコン融液中の窒素濃度を制御できる。しかし、かかるシリコン融液中の窒素濃度制御は他の方法でも可能である。

【0014】

【実施例】以下、本発明のシリコン単結晶製造方法のいくつかの実施例を説明する。

【0015】まず、第1の実施例について説明する。この実施例は、窒素をドーピングして製造したFZ結晶を窒素添加用原料として用いることにより、CZ結晶に窒素の導入を行うものである。つまり、窒素をドーピングして製造したFZ結晶を小塊に砕き、これを石英るつば内であらかじめ溶融させて形成したシリコン融液中に所定量添加し、次いで種結晶を浸し、石英るつばと種結晶を同方向あるいは逆方向に回転させつつ当該種結晶を引き上げてCZ結晶に窒素の導入を行うものであるが、本実施例で

10

20

30

40

50

は、引上げ速度を1mm/minにし、ボロンドーバントを加え、石英のつぼと種結晶とを逆方向に回転させた。

【0016】なお、通常 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ 個/cm³程度の窒素濃度となるように製造管理されたFZ結晶を原料として用いるが、この実施例ではFZ結晶の窒素濃度が 1×10^{18} 個/cm³程度になっているものを用いた。

【0017】シリコン単結晶中に導入される窒素原子の濃度を試算すると次の通りである。本実施例により上述の原料を45kg準備して6インチ[100]結晶の引上げを行った。この場合、固体原料のバルク中に含まれていた窒素原子は原料の熔融にともない一部は蒸発するが、大部分はメルト中に残留し、偏析現象を経てCZ単結晶中に取り込まれると考えられる。従って、原料中の窒素濃度(1×10^{18})と窒素の偏析係数(7×10^{-4})とから $1 \times 10^{18} \times 7 \times 10^{-4} = 7 \times 10^{14}$ 個/cm³程度の窒素原子がCZ単結晶中に含まれる。

【0018】以上説明した条件に従い実際にCZ法によりシリコン単結晶の引上げをおこなったところ、従来1500個/cm³程度の密度で発生していたエッチビットが約700個/cm³以下にまで減少することが確認された。

【0019】次に、第2の実施例について説明する。この実施例は多結晶シリコンの熔融工程を窒素雰囲気中に行うことにより原料シリコン中に窒素を添加するものである。つまり、原料シリコン(多結晶シリコン)の熔融工程の初期段階でアルゴンガス中に少量の窒素ガスを混*

$$(16/155) \times (45000/2.33) \times (1/10) = 199.4$$

となる。なお、ここで、2.33はシリコンの比重である。その結果、2リットル/minの窒素ガスをアルゴンガス中に混入して熔融初期の10分間流すとすれば、テールの部分で 4×10^{14} 個/cm³のN原子のドーピングが行えることになる。

【0025】以上説明した条件に従い実際にCZ法によりシリコン単結晶の引上げをおこなったところ、セコエッチビットが約300個/cm³以下にまで減少することが確認された。

【0026】次に、第3の実施例について説明する。この実施例は表面に窒化珪素膜を形成したウェーハを原料シリコンに混入することにより窒素の添加を行うものである。つまり、CVD法により5インチ径のシリコンウェーハ片面に窒化珪素膜を成長させ、これをCZ法の原料の多結晶シリコン原料50kgに対して20枚混入した。ここで使用したウェーハ表面には片面当たり厚さ0.5μmの窒化珪素膜が生成しており、ウェーハ一枚の重量は約30.4gである。なお、CVD法で成長した窒化珪素膜はアモルファス状になっており正確な構造は不明だが、その大半はSi₃N₄であると考えられる。

【0027】続いて、本実施例によりシリコン単結晶中

*入してそれを原料シリコンに向けて流すことにより、多結晶シリコン表面に一旦窒化珪素膜が生成し、しかる後に窒化珪素膜が融液シリコン中に溶解する。本実施例では、2リットル/minの窒素ガスをアルゴンガス中に混入して熔融初期の10分間流した使用した。

【0020】この場合には、引き上げられたCZ単結晶中には 4×10^{14} 個/cm³の密度で窒素原子が含まれることになる。次に、この点について詳しく説明する。

【0021】FZ結晶にあっては、窒素の添加を行っているが、4インチの窒素ドーピングFZ結晶のコーン形成時に、N₂ガスを400cc/min、40分間(計16リットル)流すことにより、 4×10^{15} 個/cm³のN原子がドーピングされることが実験的に確かめられている。

【0022】これを参考に、CZ単結晶中の窒素濃度を試算する。

【0023】CZ法の成長は自然凝固の一形態なので、成長方向の不純物分布Csは次式で表される。

$$Cs = kC_0(1-l)^{l-1}$$

ここで、kは偏析係数であって窒素の偏析係数は 7×10^{-4} と小さい。なお、C₀は初期不純物濃度であり、lは固化率である。よって、固化率を90パーセントでCZ残湯中の窒素濃度はスタート時の肩の部分とテールの部分とを比較すれば、テールの部分では1桁濃縮されることになる。

【0024】したがって、CZシリコンメルト量を45kgとし、先ほどのFZ結晶の4インチメルト体積を155cm³とした場合、テールの部分で 4×10^{14} 個/cm³のN原子をドーピングするのに必要なN₂ガス流量は、

$$(16/155) \times (45000/2.33) \times (1/10) = 199.4$$

に導入される窒素原子の濃度を試算すると次の通りである。すなわち、ウェーハ表面の窒化珪素を全てSi₃N₄として計算すると、窒化珪素の体積はウェーハの表面積(122.7cm²)と窒化珪素膜の厚さ(0.5μm)とから 2.45×10^{-1} cm³であり、Si₃N₄分子は 3.35×10^{23} 個含まれ、従ってN原子の数は 1.34×10^{22} 個となる。このウェーハを多結晶シリコン原料50kg当たり20枚混入した場合の融液シリコン中の窒素濃度は、 $1.34 \times 10^{22} \div (5 \times 10^4 \div 2.33) = 6.24 \times 10^{17}$ 個/cm³となる。ここで窒素の偏析係数は 7×10^{-4} であるから、引上げ後のCZ単結晶中の窒素濃度は $6.24 \times 10^{17} \times 7 \times 10^{-4} = 4.73 \times 10^{14}$ 個/cm³である。

【0028】以上説明した条件に従い実際にCZ法によりシリコン単結晶の引上げをおこなったところ、セコエッチビットが約300個/cm³以下にまで減少することが確認された。

【0029】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、原料シリコンに窒素を添加して単結晶引き上げを行うという、極めて簡単な方法でシリコン単結晶内部に発生するエッチ

ビットの発生を効果的に抑制することのできる効果がある* *る。

フロントページの続き

(72)発明者 布施川 泉
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体研究所内

(72)発明者 木村 雅規
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体研究所内

(72)発明者 山岸 浩利
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体研究所内